

**Małgorzata HELMAN-GRUBBA**

„Eko-Unicon” Sp. z o.o.  
Gdańsk

## **DOBRY STAN POLSKICH WÓD AD 2015 – WARUNKI KONIECZNE, CZY WYSTARCZAJĄCE? NOWATORSKIE METODY INAKTYWACJI FOSFORANÓW W NATURALNYM ŚRODOWISKU WODNYM**

### **GOOD STATUS OF POLISH WATERS AD 2015 – NECESSARY CONDITIONS, WHETHER SUFFICIENT? NEW METHODS OF PHOSPHOROUS INACTIVATION IN NATURAL WATER ENVIRONMENT**

*Water Framework Directive (WFD) obligating EU Member States to achieve ‘good status’ of waters until 2015 was the foundation of operation plan called ‘National Program of Sewage Purification’ (NPSP) in Poland. Introduction of NPSP means really hard effort for Poland. Environmental monitoring systematically announces water quality improvement in most of Polish rivers. Will the introduction of NPSP secure the achievement of ‘good status’ of waters on time?*

*Much depends on the ‘good status’ definition. So far Polish regulations dealing with water quality definitions took into account mainly chemical parameters of water in context of its utilities. Just now we are in turn of its redefinition. New approach being introduced to Polish law under the recommendations of WFD concentrates on ecological aspects, where ‘good status’ is understood as only a slight deviation from ‘high status’ represented by natural reference water bodies carefully selected for each type of water. Reference water bodies for all types of water in Poland have been selected, but we don’t know the results of its comparison to other water bodies. The present water status of Polish water bodies is not actually defined.*

*There are however serious premises to fear that even 100% execution of NPSP, though indispensable, will not be sufficient condition for gaining the ‘good water status’.*

*Reasons:*

- I. Surface waters in Poland – 550 thousands ha – are composed from ca. 66 thousands ha of running waters and ca. 488 thousands ha of various standing waters.*
- II. Purification of 100% Polish sewage on the demanded levels can diminish the nutrients load entering surface waters by half approximately. The rest of nutrients load originates from non-point sources.*

- III. *Better sewage purification as well as introduction of Nitrate Directive – will result in lower Nt: Pt ratio in surface water - what favors cyanobacteria growth.*

*To achieve 'good water status' – eutrophication issues of Polish lakes – are unavoidable! Because of serious people and animal health threats connected with – cyanobacter blooms limit water utilization in all possible aspects. Aquatic flora need all nutrients for growth, but as nitrogen is subject to numerous microbiological transformations - i.e. it can come back to the atmosphere in its gaseous form - phosphorus once introduced to water reservoir – circulates between water column and bottom sludge according to organic matter cycles. What worse – in case of lakes with organic sludge deposited in the deepest parts – the current inflow of less polluted water – can provoke bottom sludge to release deposited phosphorus to water column.*

*Thus all reclamation methods used so far have respected the fact that phosphorus is the limiting factor for algae blooms. All of them by various means aim at elimination of FRP (filterable reactive phosphorus) from reclaimed water body.*

*The article reveals the threats connected with cyanobacterial blooms and presents the newest world knowledge and research on successful and long live methods of water reclamation in context of preventing algal blooms.*

*In particular it presents a new measure for FRP control in water environment invented in Australia. The chemical mean of  $PO_4^{3-}$  ion inactivation in presented method is Lanthanum ion  $La^{3+}$  incorporated to mineral structure of bentonite. In contact with  $PO_4^{3-}$  ions – preparation forms the naturally occurring mineral– rhabdophane. Formed mineral characterizes with very high stability, no matter of environmental conditions (reaction, temperature, oxygenation, salinity). Solubility constant is as small as  $K_s < 10^{-25}$ . Such universal utility, negligible impact (no pH changes, not soluble, not dissociating) and insensitivity to changes of environmental conditions have not been achieved in any so far used chemical preparations.*

## 1. Ramowa Dyrektywa Wodna, a stan wód w Polsce

Ramowa Dyrektywa Wodna (RDW) zobowiązuje państwa członkowskie UE do osiągnięcia dobrego stanu wód do roku 2015. Chcąc osiągnąć powyższe cele Polska opracowała Krajowy Program Oczyszczania Ścieków (KPOŚ) i systematycznie go wdraża. Monitoring środowiskowy wykazuje poprawę parametrów jakościowych w większości polskich rzek [12].

Jednak obserwowana poprawa jakości wód płynących nie oznacza jeszcze spełnienia wymogów RDW. Pod wpływem prawodawstwa unijnego zmienia się bowiem rozumienie samego pojęcia 'dobrego stanu wód', a jakość wód płynących nie wyczerpuje tematu jakości wód w Polsce.

W niniejszej pracy szczególną uwagę poświęcono zagrożeniom jakości wód powierzchniowych nie będących wodami płynącymi.

### 1.1. Wody powierzchniowe w Polsce

W Polsce spośród ok. 550 tys. ha wód powierzchniowych, wody płynące stanowią jedynie 66 tys. ha, a pozostałe 488 tys. ha – różnego typu wody stojące. [5]

Mamy w Polsce ok. 9300 jezior o łącznej powierzchni ok. 318 tys. ha., w tym 7081 jezior o powierzchni większej niż 1 ha [10] (łącznie powierzchnia 281 377 ha). Poza jeziorami - w Polsce istnieje 98 sztucznych zbiorników wodnych o pojemności powyżej 1 hm<sup>3</sup> (stan na 1994). Ilość jezior systematycznie maleje. W stosunku do roku 1954 liczba jezior zmniejszyła się aż o 2215, czyli ponad 11%. Spowodowane to było szybkim zanikaniem najmniejszych jezior. Zjawisko załadowienia jezior, któremu towarzyszy powstawanie torfowisk – jest zjawiskiem naturalnym, ale jego tempo w wieku XX i XXI zwiększa się zastraszająco pod wpływem działalności człowieka. Jeziorność Polski wynosi tylko 0,9% powierzchni kraju [10]. Dla porównania w Szwecji jeziora zajmują ponad 8,5% powierzchni, a w Kanadzie około 7,6%.

Utrzymanie wskaźnika jeziorności jest więc nie tylko kwestią estetyki, ale urasta do kwestii utrzymania zasobów wodnych Polski. Z całą pewnością też jakość wód w jeziorach nie umknie obserwatorom unijnym, gdy przyjdzie się nam rozliczyć w realizacji *RDW*.

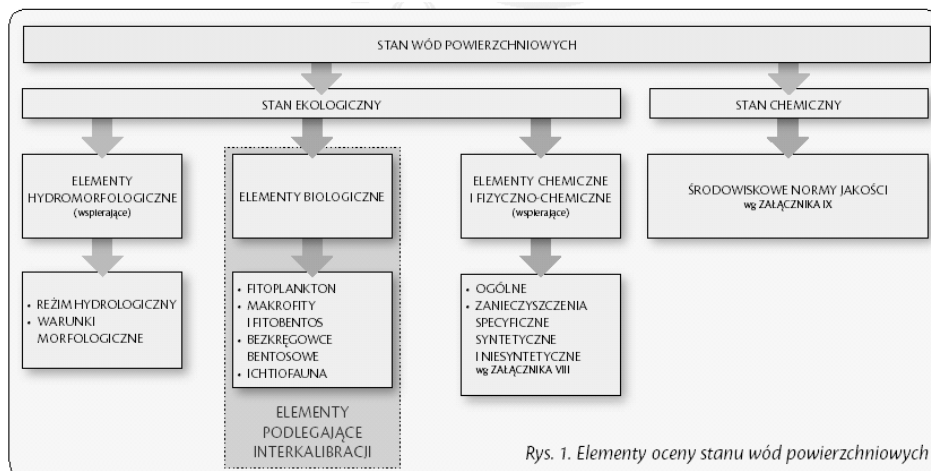
### 1.1.1. Ocena i klasyfikacja stanu ekologicznego wód

Dotychczas stosowane systemy oceny i klasyfikacji wód, tak w Polsce, jak i w wielu krajach europejskich, miały charakter użytkowy. Obowiązujące przepisy prawne określały kryteria jakościowe (przede wszystkim chemiczne) dla wód zależnie od ich zastosowań gospodarczych (np. przydatność do spożycia, celów rekreacyjnych, do bytowania ryb łososiowatych, czy karpiowatych.). *RDW* wprowadza nowe zasady gospodarowania zasobami wodnymi, **kładąc szczególny nacisk na ekologiczne podejście do oceny i klasyfikacji wód powierzchniowych**. Wprowadzone pojęcie „stanu ekologicznego” odnosi się nie tylko do stanu jakościowego lub ilościowego wód w zbiorniku wodnym, ale przede wszystkim uwzględnia jego funkcjonowanie jako ekosystemu. W ocenie stanu ekologicznego nacisk kładziony jest na kryteria biologiczne (ocena tzw. elementów biologicznych). Kryteria fizyczno-chemiczne i hydro-morfologiczne mają znaczenie wspomagające. Klasyfikacja stanu ekologicznego jest miarą odchylenia ocenianego ekosystemu od tzw. stanu referencyjnego [4].

Stan referencyjny rozumiany jest jako stan naturalny lub zbliżony do naturalnego w warunkach braku lub występowania bardzo niewielkiej presji antropogenicznej. Wynika on z naturalnych uwarunkowań zbiornika wodnego oraz jego zlewni i jest specyficzny dla danego typu wód w obrębie różnych kategorii wód (rzek, jezior oraz wód przejściowych i przybrzeżnych). Oznacza to, że inny jest stan odniesienia (wyrażony np. składem i obfitością bezkręgowców bentosowych) dla potoku górskiego i dla wolno płynącej rzeki nizinnej, inny dla głębokiego jeziora alpejskiego i płytkiego jeziora nizinnego, itp. Są to bowiem całkiem różne typy wód.

Dyrektywa wyróżnia pięć klas stanu ekologicznego: bardzo dobry (referencyjny), dobry, umiarkowany, słaby i zły. „Dobry stan ekologiczny” określany jest bardzo ogólnie - jako nieznaczne odchylenie od stanu naturalnego (analogicznie stan „umiarkowany” jako odchylenie umiarkowane, itp.) - nie precyzując żadnych miar tego odchylenia. Każdy kraj europejski, na potrzeby oceny i klasyfikacji swoich wód, jest zobowiązany odchylenie to przedstawić w sposób liczbowy, w postaci **Współczynnika Jakości Ekologicznej (WJE)** dla każdego wskaźnika oceny.

Aby ocenić jakość wód – na przykładzie jezior – należy ustalić typ abiotyczny jeziora. Ogółem w Polsce wyznaczono 13 typów jezior >50 ha. Następnie musimy ustalić warunki referencyjne dla wszystkich typów jezior jw. Warunki referencyjne ustalane są dla elementów biologicznych w odniesieniu do każdego typu wód i dla każdego elementu biologicznego.



Rys. 1. Elementy oceny stanu wód powierzchniowych

Rys. 1. Elementy oceny stanu wód powierzchniowych [14]

Fig. 1. The elements of surface water quality assessment[14]

*Warunki referencyjne = stan odniesienia = stan naturalny lub zbliżony do naturalnego, odpowiadający bardzo niskiej presji*

Elementy biologiczne, które wymienia *RDW*, to min.: fitoplankton (skład taksonomiczny, liczebność, biomasa, występowanie zakwitów), makrofity i fitobentos (skład taksonomiczny i obfitość), bezkręgowce bentosowe (skład taksonomiczny, zagęszczenie, obecność taksonów wrażliwych, różnorodność) oraz ichtiofauna (skład gatunkowy, liczebność, obecność gatunków wrażliwych, struktura wiekowa).

Ocena stanu ekologicznego wód

$WJE = \text{obserwowana wartość parametru} / \text{referencyjna wartość parametru} [= (0-1)]$

O stanie ekologicznym decyduje ten element biologiczny, dla którego wartość WJE jest najniższa [4, 14].

Każdy kraj europejski ma swoją własną typologię wód, opracowaną zgodnie z systemem opisanym w Załączniku II Dyrektywy. W celu umożliwienia zobiektywizowania wyników oceny jakości wód – wyznaczono wspólne typy interkalibracyjne.

Wspólne typy interkalibracyjne wyznaczono na podstawie niewielkiej liczby kryteriów. Są one dość zgrube w porównaniu ze znacznie bardziej szczegółowymi typologiami krajowymi. Dlatego jeden wspólny typ interkalibracyjny często obejmuje kilka typów krajowych. Dla jezior w Polsce - obszar Centralnej Geograficznej Grupy Intarkalibracyjnej (*GIG*), ustalono trzy wspólne typy interkalibracyjne:

- L-C1: nizinne (<200m n.p.m.) płytkie jeziora stratyfikowane, o głębokości średniej 3-15 m i zasadowości wody 1,3 – 4,0 meq/l;
- L-C2: nizinne (<200m n.p.m.) bardzo płytkie jeziora, o głębokości średniej <3 m i zasadowości wody 1,3 – 4,0 meq/l;
- L-C3: nizinne, płytkie i bardzo płytkie, o wodach bardzo niskiej zasadowości <1,3 meq/l (tzw. jeziora lobeliowe),

podczas gdy krajowe typologie wyróżniają 13 typów jezior.

Ogółem we wszystkich *GIG* wyróżniono 25 wspólnych interkalibracyjnych typów rzek, **18 typów jezior** oraz 18 typów wód przejściowych i przybrzeżnych [14].

W chwili obecnej trudno wyrokować jak wypadnie ekologiczna ocena stanu wód w Polsce wg kryteriów wprowadzonych przez *RDW*. Jak widać – przeprowadzenie oceny zgodnie z Dyrektywą – jest dość skomplikowane. Na dziś dzień dysponujemy jedynie częścią danych i to głównie odnoszących się do kryteriów uzupełniających (dane fizyczno-chemiczne i hydro-morfologiczne).

Można przypuszczać, iż ‘dobry stan wód’ pod względem chemicznym będzie bliski II klasie czystości wód – wg rozporządzenia MŚ [23] (wygłosił 31.12.2004.). Rozporządzenie nie uwzględnia jednak odniesienia do stanów referencyjnych, ani pogłębionej analizy elementów biologicznych wymaganej przez *RDW*.

Wiedza o aktualnym ustawodawstwie środowiskowym, przebiegu i efektach wdrażania *KPOŚ*, raportach *WIOŚ* z analiz wód w wybranych pojezierzach oraz o zjawiskach klimatycznych – pozwala obawiać się o wyniki tejsze oceny.

## 1.2. Zagrożenia stanu ekologicznego wód towarzyszące zabiegom ochrony wód i zmianom klimatycznym

W środowisku osób zawodowo zaangażowanych w ochronę wód i oczyszczanie ścieków – zagrożenia jakości wód wynikające z ich eutrofizacji – wydaje się być oczywistością. Kolejne zmiany ustawodawstwa wodno-ściekowego, nawozowego, rozporządzeń dot. warunków odprowadzania ścieków do środowiska, rolniczego wykorzystania ścieków, nawozów naturalnych; wyznaczenia obszarów szczególnie narażonych na eutrofizację - zmierzające do ograniczania ilości biogenów wprowadzanych do środowiska przez działalność człowieka – sytuują zapobieganie eutrofizacji na bardzo ważnej pozycji w hierarchii działań zapobiegających zanieczyszczeniom wód.

Jednak świadomość zagrożeń zakwitami sinicowymi jest dość niska, a jeszcze niższa jest **świadomość bezradności aktualnego prawodawstwa w zapobieganiu zakwitom sinicowym**. Tymczasem powaga problemu eutrofizacji wynika w ogromnej mierze właśnie z zagrożenia zakwitami sinicowymi i towarzyszącemu zakwitom wydzielaniu do wód toksyn groźnych zarówno dla ludzi jak i dla zwierząt. Zakwity sinicowe skutecznie limitują wykorzystanie wód we wszystkich obszarach.

Toksyn sinicowych (ani obecności sinic) nie wymienia się na liście obligatoryjnych analiz jakim podlegają wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę [22], ani woda wodociągowa - przeznaczona do spożycia przez ludzi [26]. (Wcześniejsze rozporządzenie Ministra Zdrowia [25] – określało maksymalną dopuszczalną zawartość mikrocytyny L-R $\leq$ 1 $\mu$ g/l, ale zostało uchylone 18.08.2006.). **Aktualnie w polskiej legislacji problematyka zakwitów jest obecna jedynie w rozporządzeniu Ministra Zdrowia w sprawie wymagań, jakim powinna odpowiadać woda w kąpieliskach** [24], gdzie dopuszcza się do użytku kąpieliska, w których zakwit sinic nie powoduje zmiany barwy i zmętnienia oraz / lub zapachu (wg zaleceń WHO dopuszczalne stężenie mikrocytyny w wodach do kąpeli 4÷6 $\mu$ g/dm<sup>3</sup>). Nie obowiązujące już rozporządzenie MŚ w sprawie klasyfikacji wód [23] – problematykę zakwitów traktowało w sposób pośredni – wyłącznie poprzez takie wskaźniki jakościowe jak: zapach, barwa, chlorofil „a”, czy zawiesiny ogólne.

### 1.2.1. Scenariusz na początek wieku XXI

Wbrew powszechnym oczekiwaniom towarzyszącym wdrażaniu *KPOŚ*, kodeksu dobrych praktyk rolniczych i ustawodawstwa ‘anty eutrofizacyjnego’, a także wbrew doniesieniom Państwowej Inspekcji Ochrony Środowiska o systematycznej poprawie parametrów fizykochemicznych naszych wód powierzchniowych – **w miarę postępów we wdrażaniu obydwu programów problem zakwitów sinicowych w jeziorach będzie narastał.**

W skali ogólnokrajowej wskaźniki fizykochemiczne będą wykazywały coraz mniejszą eutrofizację, coraz więcej wód – wg skali odniesienia z rozporządzenia MŚ [23] (brak aktualnej klasyfikacji) będzie wykazywało II, a nawet I klasę czystości, przeciętne wartości chlorofilu „a” w wodach, a także całkowita ilość zakwitów glonów - będą spadać, **a w tym samym czasie możemy się spodziewać coraz większej ilości zawitów sinicowych.**

Dlaczego?

Dlatego, że systematyczna poprawa jakości oczyszczanych ścieków oraz gospodarki nawozowej, a także obserwowane zmiany klimatu (ocieplenie) – będą faworyzowały rozwój sinic w stosunku do innych gatunków!

Czego potrzebują sinice do masowego rozwoju?

- spokojnej toni (stratyfikacja wód, prędkość wiatru < 6 m/s),
- odpowiedniej temperatury [optimum temperaturowe 20÷25 °C, wyższe niż dla glonów (zielenic, okrzemek)],
- odpowiedniego stężenia soli biogenicznych - **przede wszystkim fosforu!**

Dzięki swoim unikalnym właściwościom, takim jak:

- wiązanie N<sub>2</sub> z powietrza (wzbogacenie wód w N),
- magazynowanie P (na ok. 4 pokolenia),
- dostosowanie do warunków świetlnych (wakuole gazowe, barwniki fotosyntetyczne),
- zmienne zapotrzebowanie gatunkowe na światło dzienne (długość dnia a rodzaj sinic: *Microcystis* – krótsze dni, *Anabaena* – dłuższe dni).

Sinice są w stanie przetrwać, a nawet wygrać konkurencję z innymi gatunkami i stworzyć zakwit w warunkach : małej przezroczystości (w zakwicie), niskiej wartości N/P – (sinice wiążące N<sub>2</sub>), okresowego deficytu zarówno N, jak i P (gromadzenie zapasów na ok. 4 pokolenia).

Całkowite oczyszczenie ścieków na poziomie zgodnym z aktualnymi przepisami może obniżyć ilość biogenów w naszych wodach maksymalnie o połowę. Druga połowa ładunku substancji biogennych trafia do naszych wód ze źródeł rozproszonych [18]. Lepsze oczyszczenie ścieków i prawidłowa gospodarka nawozowa będą prowadziły do systematycznego zmniejszania się stosunku N/P w naszych wodach powierzchniowych. Wprawdzie lepsze oczyszczanie oznacza lepsze usuwanie obydwu biogenów (zarówno N, jak i P), ale nie w takiej proporcji, która byłaby jakimkolwiek problemem dla sinic.

W literaturze przedmiotu dość powszechnie przytacza się wartość N/P>10 do N/P>15 jako graniczną dla zakwitów sinicowych. Smith [13] w swoich pracach badawczych wykazał, iż jest ona jeszcze wyższa i wynosi **N/P>29 !**

Obowiązująca do niedawna klasyfikacja czystości wód limitowała jedynie najwyższe dopuszczalne zawartości poszczególnych parametrów. Jeśli przeanalizujemy ich proporcje – zauważymy, iż w warunkach polskich zakwit sinicowy może z powodzeniem wystąpić w wodach wszystkich klas czystości. Spełnienie warunku **Nog : Pog >29** przy utrzymaniu dotychczasowych wymagań względem azotu, dla klas czystości I÷III –

wymagałoby obniżenia dopuszczalnych ilości fosforu co najmniej o połowę. Na ‘dłuższą metę’ czynnikiem limitującym rozwój sinic będzie z całą pewnością fosfor. Eliminacja fosforu z dopływów do jezior – powinna ograniczyć problem. W walce z sinicami należy więc podjąć wszelkie działania ograniczające dostawę fosforu ze zlewni, **ale to działanie - choć bezwzględnie konieczne – nie wydaje się być wystarczające do skutecznej walki z sinicami.**

Analiza raportów WIOŚ – potwierdza dość powszechne występowanie w jeziorach depozytów dennych bogatych w fosfor. W warunkach deficytu tlenowego występującego latem na głębokości kilku metrów w większości polskich jezior – następuje uwalnianie fosforu z osadów dennych. Zjawisko to jest nazywane zasilaniem wewnętrznym. Dopóki się go nie przerwie – akwen może trwać w stanie podwyższonej trofii przez setki lat - pomimo odcięcia zewnętrznych źródeł fosforu!

Tab. 1. Graniczne wartości parametrów biogenicznych w klasyfikacji wód powierzchniowych [23, 13]

Tab. 1. Value limits for nutrients in previous surface water classification [23, 13]

Klasa czystości	I			II			III			IV			V		
	N <sub>og</sub>	P <sub>og</sub>	N:P	N <sub>og</sub>	P <sub>og</sub>	N:P	N <sub>og</sub>	P <sub>og</sub>	N:P	N <sub>og</sub>	P <sub>og</sub>	N:P	N <sub>og</sub>	P <sub>og</sub>	N:P
Wartość graniczna wg [23]	2,5	0,2	<b>12,5</b>	5	0,4	<b>12,5</b>	10	0,7	<b>14,3</b>	20	10	20	>20	>1	-
Wartość limitująca rozwój sinic [13]	2,5	0,085	<b>29,4</b>	5	0,17	<b>29,4</b>	10	0,34	<b>29,4</b>	20	0,68	29,4	>20	-	-

Fosfor może się również uwalniać z osadów w warunkach tlenowych! W przypadku zalegania wieloletnich osadów w głęboczkach – im czystsze wody napływają do zbiornika, tym więcej fosforu z osadów może się uwolnić do toni wodnej. Wykorzystywany przez limnologów parametr EPC0 (mg PO<sub>4</sub>/dm<sup>3</sup>) określa poziom stężenia jonów fosforanowych w wodach nadosadowych, w którym układ woda-osad jest z równowadze. Jeśli stężenie fosforanów w wodzie przekracza wartość EPC0 – fosforany są sorbowane przez osad. Jeżeli jednak stężenie w wodach nadosadowych spadnie poniżej wartości EPC0 – np. w wyniku dopływu dużej ilości wód czystych – osad denny zacznie oddawać fosfor! [8]

Dobrym przykładem tego zjawiska może być (bliskie autorowi) województwo pomorskie. Spośród 76 jezior objętych monitoringiem w latach 2000÷2005 - 59 wykazywało jakość w III klasie lub pozaklasową (wg [27]). Zatem wg oficjalnych kryteriów - nie nadawało się nawet do celów rekreacyjnych. **Stanowi to >80% badanych jezior!** (jezioro o powierzchni <5ha nie badano). O niskiej jakości sklasyfikowanych wód w pomorskim, nie decydowały parametry sanitarne. **Pod względem skażeń sanitarnych – wody województwa pomorskiego w większości spełniają wymagania I klasy czystości i wykazują systematyczną poprawę.** Pod względem innych parametrów – w szczególności zawartości fosforanów i azotu amonowego – dominuje scenariusz: całkowicie odtlenionych wód przydennych i **Wydzielanie Fe-PO<sub>4</sub> i W<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z osadów** latem nie występowałyby zakwity glonów. Jeziora różnią się jednak intensywnością zakwitów oraz dominującym składem gatunkowym

glonów. Nie wszędzie występowały zakwity sinic. **Co charakterystyczne – sinice zdominowały zakwity w jeziorach zaliczanych do czystych**, jak: Bobięcińskie Wielkie (I kl. 2004r.) i Czarne Dąbrówno (II kl. 2004.); a nie dominowały w pozaklasowym jeziorze Dąbrówka mimo, iż ogólna ilość glonów w Dąbrówce pobiła wszelkie rekordy i wyniosła 12 mln organizmów/dm<sup>3</sup> wody!

## 2. Nowoczesne metody chemicznej inaktywacji fosforu bio dostępnego

Rekultywacja zdegradowanego akwenu jest z założenia działaniem ostatnim – dopełniającym wszystkie działania porządkujące i ochronne w całej zlewni. W zlewni nieuporządkowanej i ciągle zasilanej zanieczyszczeniami – nie ma sensu, gdyż nie przyniesie spodziewanych rezultatów. Dotychczas opracowano co najmniej kilkanaście metod rekultywacji jezior, z których żadna nie jest uniwersalna. Do najważniejszych z nich należą: bagrowanie całego lub części jeziora, napowietrzanie hypolimnionu (dolnej, stagnującej warstwy wody w jeziorze) lub usuwanie wód hypolimnionu poprzez zainstalowane rurociagi; inaktywacja fosforu biodostępnego poprzez stosowanie związków chemicznych; izolowanie osadów dennych, biomanipulacja.

Każda z metod ma swoje dobre i złe strony pod względem efektywności, trwałości uzyskanych rezultatów, czy kosztów związanych z nakładem pracy. W celu osiągnięcia lepszych efektów, nierzadko stosuje się równocześnie kilka metod. Wszystkie stosowane do tej pory metody rekultywacji zeutrofizowanych akwenów zmierzają do jednego – **do usunięcia z systemu nadmiernych ilości fosforu biodostępnego** (tzw. FRP – filtrable reactive phosphorus). Dopiero po inaktywacji fosforu biodostępnego możliwe jest uruchomienie w akwenu łańcucha pozytywnych zmian i procesów, takich jak:

- zahamowanie nadmiernego rozwoju glonów (sinic!),
- wzrost przezroczystości wody,
- rozwój makrofitów,
- stabilizacja osadów dennych,
- odbudowa zniszczonych struktur sieci troficznej (zooplankton skorupiakowy).

Powyższe zmiany prowadzą do przejścia ekosystemu w alternatywny stabilny stan czysto-wodny, zdominowany przez makrofitę. Inne metody rekultywacji przyśpieszające proces naprawy – mogą dać rezultat dopiero po zredukowaniu stężenia fosforanów.

Chemiczna inaktywacja fosforu biodostępnego w osadach dennych wydaje się jedną najbardziej perspektywicznych metod przeciwdziałania niepożądanym zakwitom glonów, w szczególności zakwitom sinicowym.

W naturalnym środowisku jeziora – zdolności sorpcyjne fosforu w osadach dennych są uzależnione przede wszystkim od dynamiki jonów żelazowych Fe<sup>3+</sup> [16] Stąd najprostszym rozwiązaniem wydawałoby się zastosowanie popularnych koagulantów żelazowych – powszechnie stosowanych w oczyszczalniach ścieków.

Naturalne akwenu nie poddają się jednak kontroli człowieka w takim stopniu jak oczyszczane ścieki. Posiadamy bardzo niewielki wpływ na warunki fizykochemiczne występujące w jeziorze, min. na przebieg zmian temperatury wody, warunków natlenienia, pH, itp. Wszystkie powyższe czynniki bardzo silnie wpływają na skuteczność i trwałość kompleksów fosforanowych wtrąconych z toni wodnej za pomocą koagulantów. Warunki beztlenowe praktycznie eliminują możliwość stosowania FeCl<sub>3</sub>, czy Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Jony żelazowe w warunkach beztlenowych – redukują się do żelazawych,



których sole są rozpuszczalne. W przypadku stosowania siarczanu żelazowego – w warunkach beztlenowych dodatkowo powstaje ryzyko powstania  $H_2S$  i siarczków, które skutecznie blokują aktywność żelaza względem fosforanów.

W dotychczasowych praktykach rekultywacji – stosowne były również koagulanty glinowe. Proces wiązania fosforu przez jony glinu jest o wiele bardziej skomplikowany, ale tu również zmienne warunki środowiskowe silnie oddziałują na efekty i stabilność powstałych kompleksów. Dominująca forma glinu w roztworze oraz jej stężenie zależy od pH wody. Wysokie pH ( $>8,5$ ) – występujące często podczas zakwitów sinicowych (często  $pH \sim 9,0$ ) – eliminuje stosowalność koagulantów glinowych ze względu na zagrożenie uwalniania toksycznego jonu  $Al^{3+}$  [6]. Przy odczynie  $pH=6-8$  (stwierdzanym w większości jezior) stężenie uwodnionego i rozpuszczalnego jonu  $Al^{3+}$  jest małe, a dominującą formą glinu jest polimer  $Al(OH)_3$ . Jest to nierozpuszczalny związek, który jest widoczny w roztworze wodnym przeważnie w formie kłaczków. Podczas opadania na dno zbiornika zachodzi proces wiązania fosforu poprzez adsorpcję na powierzchni kłaczków i dochodzi do powstania różnych złożonych form fosforanowych. Podczas aplikacji koagulantu glinowego do zbiornika wodnego dochodzi do uwolnienia jonów wodoru. W jeziorach o niskiej zasadowości dozowanie koagulanu glinowego może doprowadzić do gwałtownego spadku pH, a co za tym idzie do powstania toksycznych jonów glinu  $Al(OH)^{2+}$  i  $Al^{3+}$ . Fakt ten limituje ilość dozowanego koagulantu glinowego, często też bywa powodem dzielenia zabiegów aplikacyjnych na kilka etapów [3].

W przypadkach, kiedy głównym celem zabiegów rekultywacyjnych jest inaktywacja ładunku fosforu zgromadzonego w osadach – zadaniem ‘inaktywatora’ jest nie tylko związanie wolnych jonów fosforanowych w czasie aplikacji, ale również trwałe przykrycie osadów i zachowanie zapasu aktywności sorpcyjnej po aplikacji – na te jony fosforanowe, które w naturalnych procesach przemian biologicznych (np. w wyniku rozkładu materii organicznej) będą się uwalniały z osadów później. Stąd kolejny problem towarzyszący strącaniu fosforanów popularnymi koagulantami – to trudności w utrzymaniu wytrąconego materiału na dnie – naturalne falowanie powoduje przemieszczanie się materiału. Wytrącony materiał – wyniesiony do strefy brzegowej wygląda nienaturalnie i raczej odstrasza od korzystania ze zbiornika wodnego. Ponadto kłaczkki glinowe nienasycone jonami fosforanowymi i stanowiące teoretyczny zapas sorpcyjny – ulegają zjawisku tzw. ‘starzenia się’ kompleksów glinowych na bazie  $Al_2(SO_4)_3$ . Berkowitz, Anderson i Amrhein mierzyli efektywność sorpcji fosforanów na kłaczkach koagulantu glinowego po 4, 20, 50, 120 i 180 dobach od aplikacji koagulantu w jeziorze. Po 180 dobach zdolność wiązania fosforu przez kompleksy glinowe zmalała o 50% [2]. Zjawisko to znacząco ogranicza post aplikacyjną efektywność preparatu względem osadów dennych.

Poważnym problemem pozostają również kwestie dokładnego składu chemicznego handlowych postaci koagulantów – w większości sprzedawanych do zastosowań ściekowych, które nie składają się z  $FeCl_3$ , czy  $Al_2(SO_4)_3$  w czystej formie chemicznej.

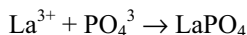
Nic zatem dziwnego, że na świecie trwają intensywne prace nad nowymi materiałami preparatami i metodami zdolnymi do trwałej inaktywacji fosforu – bez względu na warunki środowiskowe. Wybrane z nich prezentuje tabela poniżej.

Tab. 2. Nowe metody i substancje do inaktywacji PO<sub>4</sub> [16]Tab. 2. New methods and substances for PO<sub>4</sub> inactivation

Metoda	Efektywność względem PO <sub>4</sub> -P	Referencje
Phoslock® (Na-Bentonite+LaCl <sub>3</sub> ) → LaPO <sub>4</sub>	1130 < 5 µg/l 3490 → < 5 µg/l 5320 8 µg/l	Douglas, i in., 1999 Robb, i in., 2003
Modyfikowany materiał (Ca) z muszli małży	98% usuwanie PO <sub>4</sub> ze ścieków	Kwon, i in., 2004
Żużel z koksowych pieców hutniczych (pow. Specyficzna 0,4m <sup>2</sup> /g)	Ponad 99% usuwania PO <sub>4</sub> z wody, zależne od pH, temperatury i intensywności agitacji	Oguz 2004 Oguz 2005
Elektrokoagulacja – testy laboratoryjne	85% redukcji PO <sub>4</sub> w ściekach, w ciągu 5 min. (pH=6,6, gęstość prądu=10mA/cm <sup>2</sup> , T=21,5°C). Łatwość kontroli – bez chemii.	Bekta, i in., 2004
Modyfikacja REM NUT® - sorbent PO <sub>4</sub> selektywny (zeolit+ zasadowa żywica usuwająca NH <sub>4</sub> ), oczyszczalnia ścieków	Selektywne usuwanie HPO <sub>4</sub> , odzyskiwanie jako struvit (MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> ; MgKPO <sub>4</sub> ) nawóz – powolne uwalnianie PO <sub>4</sub>	Petruzzelli, i in., 2004
Modyfikowane bariery kalcytowe (CaCO <sub>3</sub> ) – izolacja osadów., blokada PO <sub>4</sub>	Wapień Jurajski (RB) – SSA 4,3 m <sup>2</sup> /g; Kalcyt przemysłowy – U1 i U2 (SSA 20 i 70 m <sup>2</sup> /g). Bariera (RB) 1 cm grubości redukuje w 80% wydzielanie P z osadów przez 2 m-ce, bariera 2-4,5 cm (piasek+U1 lub U3) zatrzymuje P przez 7-10 m-cy.	Berg, i in., 2004
Depox®Fe, Depox®Al./Fe, Koloid FeOOH z wbudowanym NO <sub>3</sub> (0,3Fe:N). Synteza on-site	Przedłużone (do 2 m-cy) wydzielanie NO <sub>3</sub> w zagrodach 10m <sup>2</sup> w jeziorze; w rok po aplikacji 0 wydzielania PO <sub>4</sub> w warunkach beztlenowych.	Wauer, i in., 2005

## 2.1. Nowatorski preparat mineralny do inaktywacji fosforanów na bazie pierwiastków ziem rzadkich

Jednym z takich preparatów, który przeszedł już pomyślnie fazę badań i aplikacji eksperymentalnych jest preparat bentonitowy wprowadzony na rynek polski pod nazwą handlową - Phoslock®. Prace badawcze nad preparatem trwały ponad 30 lat. Badania wykazały, iż pierwiastki ziem rzadkich, w szczególności lantan, mogą bardzo efektywnie wiązać różnorodne formy fosforanów w zbiornikach wodnych. Efektywność wiązania jonów PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> z lantanem jest bardzo wysoka, gdyż fosforany wiążą się z lantanem w stosunku molowym 1:1 (stosunek molowy w wiązaniu fosforanów np. z NaAlO<sub>2</sub> – wynosi 1:7)



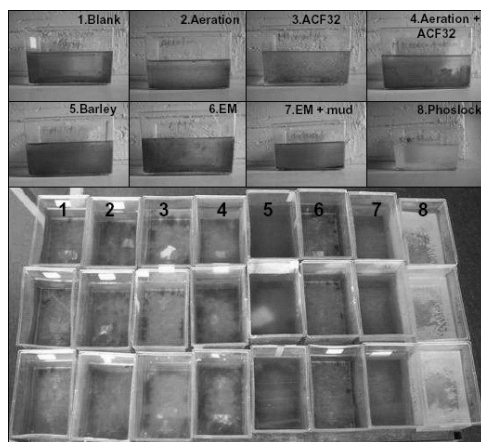
Dzięki inkorporowaniu jonu lantanowego do struktury minerału o dużej pojemności wymiennej – jakim jest bentonit - Phoslock® może reagować z anionami fosforanowymi zawartymi w wodzie lub pozostawać w strukturze bentonitu – w szerokim zakresie zmiennych warunków fizykochemicznych – **cały czas zachowując swoją aktywność**. W ten sposób - przy odpowiedniej dawce - Phoslock® zapobiega również wtórnemu uwalnianiu do środowiska fosforu zawartego w osadach dennych, które w wyniku

zmiennych warunków środowiskowych i przemian biologicznych mogą się uwalniać z osadów już po aplikacji.

Zarówno sam preparat, jak i związek, który powstaje w wyniku połączenia jonów fosforanowych z preparatem {(minerał naturalnie występującym w przyrodzie – rabdofan-(La),  $(LaPO_4 \times nH_2O)$  [19]} – to substancje o bardzo słabej rozpuszczalności. Stała rozpuszczalności  $K \approx 10^{-24,5}$  dla wód słodkich,  $K \approx 10^{-28,08}$  dla wód słonych [19]. Preparat i jego połączenie z fosforanami pozostają stabilne w szerokim spektrum zmiennych warunków chemicznych: pH (4÷11) zasolenia, zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) - zarówno w warunkach tlenowych jak i beztlenowych. Poprzez trwałe związanie fosforanów Phoslock® zapobiega zakwitom glonów. Po jego zastosowaniu w wodach spada zawartość FRP, a jakość wód ulega poprawie również pod względem zawartości chlorofilu-a oraz pH.

Poniżej prezentujemy zdjęcie z testów akwaryjnych z eksperymentalną hodowlą sinic (Holandia). W eksperymencie badano efektywność kontroli rozwoju sinic za pomocą różnych preparatów dostępnych na rynku.

Jedną z zalet preparatu jest jego naturalny, **mineralny charakter i wysoki ciężar właściwy** (podstawą jest glina). Dzięki czemu preparat na dnie nie ulega przemieszczeniu tak łatwo jak kłaczkki koagulantów, a poderwany za pomocą mieszania (symulującego naturalne falowanie) – szybko opada niemal w to samo miejsce.



Rys. 2. Końcowe rezultatu testów akwaryjnych z hodowlą sinic [15].

Fig. 2. The end result of the aquaria experiment with cyanobacter growth [15].

Receptura preparatu została opracowana przez główną instytucję naukową w Australii (CSIRO). Licencja na wytwarzanie i sprzedaż preparatu Phoslock® na skalę światową należy do 'IMT Holding Limited' z Sydney, Australia. W grudniu 2005 'IMT Holding Limited' zmieniło nazwę na 'Phoslock Water Solutions Limited'. Od lipca 2004, Phoslock® jest produkowany w Kunming, Chiny przez Kunming IETC Environmental Technology Protection Limited, utworzoną we wrześniu 2003. Phoslock® początkowo był produkowany jako zawiesina wodna. Obecnie – jest produkowany w formie suchego granulatu, który w tej postaci jest transportowany z Chin do wszystkich krajów świata.

### 2.1.1. Bezpieczeństwo zdrowotne i środowiskowe

Obawy o potencjalne zagrożenie toksykologiczne związane z lantanem – zostały całkowicie rozproszone w wyniku całej serii badań toksykologicznych samego preparatu (powtarzanych w wielu krajach, min. Nowej Zelandii, Wielkiej Brytanii, Niemczech), jak też w wyniku postępu medycyny – i badań nad lekami zawierającymi lantan – jako czynnik terapeutyczny.

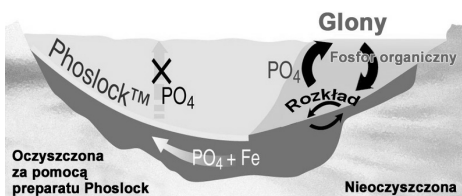
Badania jednoznacznie potwierdziły, iż:

- Lantan jest pierwiastkiem naturalnie występującym w osadach dennych akwenów wodnych w Europie w dość szerokim spektrum (12-44 mg/kg sm.) [17],
- stężenia wolnego lantanu jonu  $La^{3+}$ , które teoretycznie mogą wystąpić w wodach w wyniku aplikacji preparatu są o kilka rzędów niższe od dawek groźnych dla organizmów wodnych (narybek, skorupiaki, glony, bakterie) [7, 9, 17],
- oddziaływanie na człowieka – dużo mniej groźne od zagrożeń jonem glinu (znikoma akumulacja w organizmie, samooczyszczanie organizmu poprzez odchody i żółć – w przeciwieństwie do glinu) [11].

Analizowano najgorszy z teoretycznie możliwych scenariuszy, tzn. przypadek, w którym cały lanatan aplikowany do wód wraz z preparatem – uwolniłby się do wody w postaci jonów  $La^{3+}$ , tymczasem w praktyce jest to niemożliwe. Przedmiotem patentu jest technologia produkcji preparatu, w którym jony lantanu zostają inkorporowane w strukturę bentonitu, **tym samym nie są wolne**. Ponadto preparat z założenia stosowany jest w wodach zanieczyszczonych o wysokiej zawartości fosforu i fosforanów. W obecności jonów fosforanowych wolny lantan praktycznie w ogóle nie występuje – natychmiast wiąże się z fosforanami.

### 2.1.2. Praktyka aplikacyjna

Przed konkretną aplikacją – preparat ponownie miesza się z wodą (można mieszać z wodą rekultywowanego akwenu) i aplikuje do wód w postaci zawiesiny. Zawiesina działa przez wiązanie fosforu w chwili opadania i tworzy stabilny osad na dnie zbiornika, a następnie adsorbuje fosfor uwalniany z osadów dennych – uniemożliwiając jego wtórne uwalnianie do środowiska. Preparat może być dodawany do wody za pomocą „działka szlamowego” lub „pływającego młynka”. Opis patentowy obejmuje również podawanie wgłębne zawiesiny – bezpośrednio do osadów dennych.



Rys.3. Mechanizm inaktywacji fosforanów za pomocą Phoslock®

Fig. 3. Mechanism of phosphates inactivation by Phoslock®



Rys.4. Dozowanie – 'pływający młynek'

Fig. 4. Dosing with 'water mill'

Preparat stosowany jest w różnego rodzaju akwenach: zbiornikach, jeziorach, rzekach, stawach, zbiornikach zaporowych, oczyszczalniach ścieków, hodowlach ryb i stawach na polach golfowych. Można go aplikować przez długi okres w roku – nawet w okresie zakwitów (choć nie jest to optimum).

Od uruchomienia fabryki wyprodukowano ok. 1000MT preparatu i dokonano ponad 60 aplikacji o małej i średniej skali – w 15 krajach.

Większe aplikacje to min.:

- 55 MT na jeziorze Torrens w południowej Australii,
- 100 MT na rzekach Canning i Vasse River, Australia,
- 60 MT na jeziorze Okareka, Nowa Zelandia (zbiornik wody pitnej),
- 40 MT na jeziorach: Silbersee, Otterstedter, Bärensee – w Niemczech,
- 28 MT jeziorze Klasztorne Małe – w Kartuzach.

Nowa Zelandia przymierza się do aplikacji preparatu na zespole jezior ‘Rotura Lakes’.

W USA preparat rozważa się masowe stosowanie preparatu dla zwalczania zakwitów sinicowych w rybnych stawach hodowlanych – zamiast stosowanych do tej pory algicydów na bazie miedzi, które stanowiły poważne zagrożenia zdrowotne dla ryb, jak i dla konsumentów [21].

Preparat stosowany jest wg 2 podstawowych scenariuszy aplikacyjnych:

- na małych i średnich akwenach (gdzie koszty obsługi logistycznej są relatywnie duże) – rekomenduje się jednokrotną aplikację – obliczoną od razu na inaktywację całego ładunku mobilnych form fosforu w akwencie z uwzględnieniem zapasu sorpcyjnego – na przyszłość;
- na dużych akwenach – gdzie łączne koszty preparatu znacząco przewyższają koszty obsługi logistycznej (np. sprowadzenia sprzętu do aplikacji i zespołu pracowników, organizacji magazynów, powtarzania badań) – rekomenduje się rozłożenie aplikacji np. na 3 lata i stopniową inaktywację mobilnego fosforu. Wykonanie badań kontrolnych pomiędzy aplikacjami niejednokrotnie pozwala na korektę sumarycznej dawki i bardziej optymalne wykorzystanie preparatu (ograniczenie rutynowego zapasu sorpcyjnego).

W Polsce poza eksperymentalną aplikacją przeprowadzoną w Kartuzach. Trwają prace programowe i badawcze nad zastosowaniem środka na jeziorach Wielkopolski i Pomorza. Prace badawcze nad aplikacjami preparatu prowadzą min.: UMK w Toruniu - Pracownia Hydrobiologii Stosowanej, Instytut Ekologii Środowiska; Uniwersytet Gdański – katedra Limnologii oraz Pomorskie Centrum Badań i Technologii Środowiska (POMCRET), Uniwersytet in. A.Mickiewicza w Poznaniu – Zakłady: ‘Ochrony Wód’ oraz ‘Analizy Wody i Gruntów’; Politechnika Koszalińska – Katedra Biologii Środowiska; Centrum Sinicowe w Gdyni.

### 3. Podsumowanie

- I. Postęp prac nad doskonaleniem metod chemicznej inaktywacji fosforu biodostępnego (w tym optymalizacji zastosowań preparatu Phoslock<sup>®</sup>) może stać się kluczowym narzędziem przeciwdziałania zakwitom sinicowym w Polsce i warunkiem osiągnięcia dobrego stanu wód wymaganego przez *RDW*.

- II. Chemiczna inaktywacja FRP powinna być końcowym etapem uzdrawiania zdegradowanego akwenu – po wyczerpaniu wszystkich działań w zlewni ograniczających dopływ zanieczyszczeń.
- III. Każdorazowo przed podjęciem decyzji o rekultywacji metodami chemicznymi należy sporządzić dla danego akwenu możliwie dokładny bilans fosforanów w toni wodnej i w osadach z uwzględnieniem ich zdolności do migracji, (min wyznaczenie EPC-0) [8]
- IV. Phoslock® jest szansą uratowania tych akwenów, dla których inne środki nie znajdują zastosowania lub nie przynoszą trwałych efektów (zmienne warunki pH, natlenienia, zasolenia, a także efekty uboczne falowania). Szczególnie obiecująca wydaje się być aplikacja Phoslock® na obszarach głębozczków o dużej akumulacji osadów bogatych w fosforany.
- V. Miejsce pierwszej pełnoskalowej aplikacji preparatu w Polsce - Jezioro Klasztorne Małe - może być wdzięcznym poligonem badawczym dla wszystkich zespołów naukowych zajmujących się problematyką inaktywacji fosforanów w osadach dennych oraz optymalizacją zabiegu dozowania. Stanowi również przestrożę dla tych, którzy w dążeniu do uzyskania szybkich efektów – nie doceniają wagi rekomendacji II[1].

## Bibliografia

- [1] Bajkiewicz-Grabowska E., Jańczak J., Borowiak D., Borowiak M., Maślanka W., Nowiński K., Barańczuk J. „Ocena stanu środowiska abiotycznego jeziora lasztornego Małego po przeprowadzeniu operacji inaktywacji fosforu w osadach dennych przy użyciu preparatu Phoslock®”, Katedra limnologii, Zakład Geografii Pojezierzy, Uniwersytet Gdański, Gdańsk 2006
- [2] Berkowitz J., Anderson M. A., Amrhein C. “Influence of aging on phosphorus sorption to alum floc in lake water”, *Water Research* 2006 Mar;40(5):911-6.006 ([http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?cmd=Retrieve&db=PubMed&list\\_uids=16480755&dopt=Abstract](http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?cmd=Retrieve&db=PubMed&list_uids=16480755&dopt=Abstract))
- [3] Gawrońska H., Łopata M., „Rekultywacja jeziora Długiego w Olsztynie i jeziora Głęboczek w Tucholi metodą inaktywacji fosforu koagulantem glinowym” - materiały z seminarium: “Nowe rozwiązania w usuwaniu fosforu zgodne z Europejską Ramową Dyrektywą Wodną”, 18 grudnia 2006r. Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska
- [4] Kolada A., „Ocena i klasyfikacja wód powierzchniowych zgodna z wymaganiami Ramowej Dyrektywy Wodnej” – IOŚ Warszawa, ([http://www.pth.home.pl/Oddzial\\_wawa/pobierz/Wymagania\\_Ramowej\\_Dyrektywy\\_Wodnej.pdf](http://www.pth.home.pl/Oddzial_wawa/pobierz/Wymagania_Ramowej_Dyrektywy_Wodnej.pdf))
- [5] Małecki z., „Ochrona wód cz. I-VI” – *Ekotechnika* 1/33/2005÷4/36/2005; 1/37/2006- str. 11÷13; 2/38/2006.
- [6] Marcinkowski M., „Rekultywacja jezior a fosfor” – *Ekologia* 6/44/2007, 48÷49

- [7] Martin M.L., Hickey C.W., „Determination of HSNO Ecotoxic thresholds for granular Phoslock® (Eureka 1 Formulation) phase 1: Acute Toxicity” National Institute of Water & Atmospheric Research Ltd. New Zealand, October 2004
- [8] Mieszczankin T., Wiśniewski R., „Przydatność badań osadów dennych – wewnętrznego źródła ładunku fosforu – w diagnostyce stanu jezior i wyborze metod rekultywacji”, Rekultywacja i rewitalizacja terenów zdegradowanych, PUCK 2006 - materiały konferencyjne (str 213), praca zbiorowa, PZITS Poznań 2006
- [9] Moore M.R., “Risk assessment – human health risk of elevated lanthanum in drinking water resources” – UniQuest Pty Limited, Consulting & Research, The University of Queensland, 14 September 2007
- [10] Mordawski J., “Geografia 3”- geografia Polski: podręcznik dla liceum ogólnokształcącego, liceum profilowanego i technikum: zakres podstawowy. Operon, 2003, s. 43÷45. ISBN 83-7390-004-7.
- [11] Persy V.P., Behets G.J., Bervotes A.R., De Broe M.E., D’Haese P.C. „Lanthanum: a safe phosphate binder” – Seminar in dialysis 2006, vol. 19; No 3, 195-199
- [12] Podedworna M., Marciniwicz M., „Erutrofizacja wód” – Gaz, Woda i Technika Sanitarna 7-8/2004, 275-278
- [13] Smith V.H., “Low Nitrogen to Phosphorus Ratios Favor Dominance by Blue-Green Algae in Lake Phytoplankton” – Science, New series, vol. 221, No. 4611(Aug.12, 1983), 669-671
- [14] Soszka H., Kolada A., „Interkalibracja zgodna z Ramową Dyrektywą Wodną porównywalność wyników oceny jakości wody w skali europejskiej”, Ministerstwo Środowiska, Warszawa, lipiec 2006, (<http://www.rdw.org.pl/assets/docs/interkalibracja.pdf>)
- [15] Tolman Y., “Control and prevention of cyanobacterial blooms – laboratory and field experiments to test possible methods to control cyanobacteria” Wageningen University, MSc-thesis November 2007, Projekt leader: dr. Ir. M. Lürling
- [16] Wiśniewski R., „Uwarunkowania inaktywacji fosforu w jeziorach” – materiały z konferencji pod patronatem Prezesa Krajowego Zarządu Gospodarki Wodnej: "Nowoczesne technologie w rekultywacji jezior" – 22 listopada POLEKO 2007, Poznań
- [17] Yasseri S., Nowak N., „First results of Bentophos®-applications in Germany” – materiały z konferencji pod patronatem Prezesa Krajowego Zarządu Gospodarki Wodnej: "Nowoczesne technologie w rekultywacji jezior" – 22 listopada POLEKO 2007, Poznań
- [18] Zalewski M., „Możliwości wykorzystania ekohydrologii do osiągnięcia dobrego stanu ekologicznego rzek na przykładzie planowanego zbiornika Nieszawa” – Gospodarka Wodna 10/2006, 379-381
- [19] Integrated Mineral technology PTY Ltd.. „Phoslock® a revolution in Phosphorous reduction”; 25 May 2005;

- [20] Ministerstwa Środowiska RP i Biura Gospodarki Wodnej w Warszawie „*Porozmawiajmy o wodzie*” – broszura informacyjna, <http://www.rzgw.com.pl/pliki/pdf/broszury/POW.pdf>
- [21] Phoslock Water Solutions Ltd. Materiały informacyjne, case studies z aplikacji na akwenach: Torrens River, Lake Okareka, Deep Creek Reservoir, catfish aquaculture
- [22] Rozporządzenie MŚ z dnia 27 listopada 2002 r. w sprawie wymagań, jakim powinny odpowiadać wody powierzchniowe wykorzystywane do zaopatrzenia ludności w wodę przeznaczoną do spożycia. (Dz.U.02.204.1728)
- [23] Rozporządzeniu MŚ z dnia 11 lutego 2004 r. w sprawie klasyfikacji dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód (Dz.U.04.32.284. - wygasło z dniem 31.12.2004.)
- [24] Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 16.10.2002. w sprawie wymagań, jakim powinna odpowiadać woda w kąpieliskach - Dz.U.02.183.1530.
- [25] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 19 listopada 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U.02.203.1718 – uchylone 18.08.2006.)
- [26] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U.07.61.417.)
- [27] WIOŚ Gdańsk: „*Raport o stanie środowiska województwa pomorskiego*” (monitoring jezior 2000-2006), <http://www.gdansk.wios.gov.pl>